

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086899
(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/36
H01B 1/06
H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40
// C08F297/00

(21)Application number : 09-238705

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
JSR CORP

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO
YASUDA TADASHI
MASAKA FUSASUMI
TAKEUCHI YASUMASA

(54) SOLID ELECTROLYTE MOLD, ELECTRODE MOLD AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte mold and an electrode mold having superior electrochemical performance and high moldability.

SOLUTION: A hydrogenation block copolymer, which is composed of (A) a block composed of polybutadiene on which the 1,2-vinyl bond content is not more than 15% and (B) a block which is composed of butadiene 50 to 100 wt.% and the other monomer 0 to 50 wt.% and is composed of a butadiene (co) polymer on which the 1,2-vinyl bond content of a butadiene part is 20 to 90%, and is formed by hydrogenating a straight chain or a branch-shaped block copolymer on which (A)/(B) further is 5/95 to 70/30 wt.%, is used as a solid electrolyte or a binding agent of an electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86899

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

| (51) Int. CL ⁴ | 識別記号 | P I | |
|---------------------------|-------|---------|---------|
| H 0 1 M | 10/36 | H 0 1 M | 10/36 A |
| H 0 1 B | 1/06 | H 0 1 B | 1/06 A |
| H 0 1 M | 4/02 | H 0 1 M | 4/02 B |
| | 4/62 | | 4/62 Z |
| | 10/40 | | 10/40 B |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

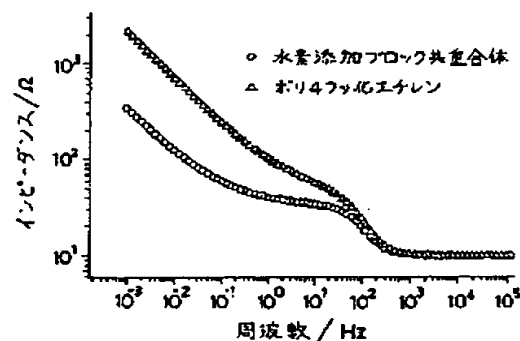
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-233705 | (71) 出願人 | 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997) 9月3日 | (71) 出願人 | 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| | | (72) 発明者 | 高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岩本 和也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 固体電解質成型体、電極成型体および電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 優れた電気化学性能と高い成型性を有する固体電解質成型体および電極成型体を提供する。

【解決手段】 (A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体を固体電解質または電極の結着剤として用いる。



(2)

特開平 11-86899

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1, 2-ビニル結合含量が 15% 以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン 50~100 重量%と他の単量体 0~50 重量%からなり、かつブタジエン部の 1, 2-ビニル結合含量が 20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30 重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体、および固体電解質からなることを特徴とする固体電解質成型体。

【請求項 2】 固体電解質が、リチウムイオン伝導性固体電解質である請求項 1 記載の固体電解質成型体。

【請求項 3】 固体電解質が、非晶質固体電解質である請求項 1 記載の固体電解質成型体。

【請求項 4】 非晶質固体電解質が、リチウムイオン伝導性固体電解質である請求項 3 記載の固体電解質成型体。

【請求項 5】 リチウムイオン伝導性非晶質固体電解質が、塩化物を主体とする請求項 4 記載の固体電解質成型体。

【請求項 6】 リチウムイオン伝導性非晶質固体電解質が、ケイ素を含有する請求項 5 記載の固体電解質成型体。

【請求項 7】 電子絶縁性の構造体を含む請求項 1 記載の固体電解質成型体。

【請求項 8】 (A) 1, 2-ビニル結合含量が 15% 以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン 50~100 重量%と他の単量体 0~50 重量%からなり、かつブタジエン部の 1, 2-ビニル結合含量が 20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30 重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体、および電極活物質を主体としてなることを特徴とする電極成型体。

【請求項 9】 電極成型体が、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含む請求項 8 記載の電極成型体。

【請求項 10】 リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、塩化物を主体とした非晶質固体電解質である請求項 9 記載の電極成型体。

【請求項 11】 電極成型体が、構造体を含む請求項 8 記載の電極成型体。

【請求項 12】 構造体が、電子伝導性である請求項 11 記載の電極成型体。

【請求項 13】 一対の電極と電解質層を具備し、前記一対の電極と電解質層の少なくとも一つが、(A) 1, 2-ビニル結合含量が 15% 以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン 50~100 重量%と他の単量体 0~50 重量%からなり、かつブタジ

2

エン部の 1, 2-ビニル結合含量が 20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30 重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体を含有することを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学素子、ならびにこの電気化学素子に用いられる固体電解質成型体、および電極成型体に関する。さらに詳しくは、電気化学素子を構成する電解質材料、電極材料に高分子化合物を添加することで、これら電気化学素子構成材料を保持した成型体ならびにこれら成型体を用いて構成した電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電池をはじめとする電気化学素子は、イオンの移動が生じる電解質層と、イオンの移動とともにイオンへの電子の授受が行われる電極層より構成される。これら電解質層と電極層に対し、高分子化合物は下記の目的で添加される。

【0003】〔電解質層への添加〕一般に電解質は、溶媒に支持塩を溶解させた液体であり、この液体を格納する容器を必要とすることから、電気化学素子を小型化・薄型化することが困難である。この課題を解決するために、従来の液体電解質に代えて固体電解質を用いた全固体電気化学素子の研究が行われている。また、電気化学素子として特にリチウム電池は、リチウムの原子量が小さく、かつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として盛んに研究が行われ、現在ではポータブル機器の電源として広範囲に用いられるに至っている。その一方、リチウム電池の汎用化につれて、含有活物質量の増加による内部エネルギーの増加と、さらに電解質に用いられている可燃性物質である有機溶媒の含有量の増加により、電池の安全性に対する関心が近年クローズアップされてきている。

【0004】リチウム電池の安全性を確保するための方法としては、有機溶媒電解質に代えて不燃性の物質である固体電解質を用いることが極めて有効である。そのため、リチウム電池には、上記の小型化・薄型化に加えて、高い安全性を確保するためにも固体電解質を用いることが重要である。このような電池に用いられるリチウムイオン伝導性の固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、あるいはこれらの誘導体などが知られている。さらに、 Li_2S-S_2 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 等のリチウムイオン伝導性硫化物非晶質固体電解質や、これらのガラスに $LiCl$ などのハロゲン化リチウム、あるいは $LiPO_4$ などのリチウム塩をドーブしたリチウムイオン伝

特開平 11-86899

(3)

4

導性固体電解質は、 $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すことが知られている。これら無機の固体電解質に対して、有機物からなる高分子固体電解質は、リチウム塩と有機高分子化合物の溶液より溶媒を蒸発させることにより得られる。この高分子固体電解質は、無機の固体電解質に比べて薄膜化が容易であり、また得られる固体電解質薄膜も可塑性を有するなど加工性に富むものである。

【0005】また近年、可塑性あるいはゴム弾性を有する固体電解質として、上記の高分子固体電解質に比べて極めて高濃度のリチウムイオン伝導性を有する無機塩と高分子よりなる“polymer in salt”型と名付けられた新規な固体電解質の提案が提案されている (C.A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, Nature, vol. 362, (1993) 137)。また、液体電解質を用いた電気化学素子においても、電解質層にはセパレータとして通常多孔性の高分子化合物が用いられている。セパレータは、電極間の電子的な接触を機械的に防止するとともに、液体電解質を保持する補液性に優れ、電気化学素子の中において、化学的に安定である必要があり、さらに電極と接触した状態で用いられることから電気化学的にも安定であることが要求される。

【0006】〔電極層への添加〕電極は、電極活物質を成型し集電体に接触させることで構成される。電極活物質を単に加圧成型法により成型した場合には、電極活物質粒子間の凝集力は、主としてファンデルワールス力のみである。しかしながら、通常の電気化学素子は電解質として液体を用いているため、このように加圧成型法のみにより構成した電極成型体を液体電解質中に浸漬した場合には、液体分子が電極活物質粒子表面に吸着することで、活物質粒子間の凝集力が低下し、電極活物質粒子が電極成型体より液体電解質中に脱落し、電極成型体の形状を保持することができない。そのため、電極の成型性を高めるために、電極成型体には結着剤として一般的には高分子化合物が加えられる。

【0007】電気化学素子の電解質層あるいは電極層へは、上記の目的で高分子化合物が添加されるが、これら従来の技術は下記の問題を有している。上記の無機固体電解質は、セラミックあるいはガラスであり、一般的に電池へ応用する際には粉碎した固体電解質粉末を加圧成型したペレットとして用いられる。しかしながら、得られるペレットは、固く脆いものであるため、加工性に乏しく、薄型化が困難であるという問題を有していた。一方、有機物からなる固体電解質は、そのイオン伝導度が室温で 10^{-4} S/cm 以下の低いものであり、実用のリチウム電池用電解質としては不十分なものであった。この問題を解決するために、可塑剤を加えることによりイオン伝導性を高めた高分子固体電解質の提案もなされている。しかし、可塑剤は本来可燃性のものであり、可塑剤を加えることによりリチウムイオンの輸率が低下し、

あるいはリチウム負極との反応性が低下するなどの問題が逆に発生する。そして、可塑剤の添加如何にかかわらず、これら有機の固体電解質は、リチウム電池用の電解質としては十分な性能を有するものとはいえないものであった。

【0008】また、上記の“polymer in salt”型の固体電解質の伝導度は、ほとんどが 10^{-4} S/cm 以下の低いものであり、リチウム電池用の電解質として十分なイオン伝導度を有するものとはいえないものであった。また、無機塩として $\text{AlCl}_3 - \text{LiBr} - \text{LiClO}_4$ などの室温溶融塩を用いた場合、高いイオン伝導性を示すものの、電気化学的なアルミニウムの還元が生じやすく、リチウム電池用の電解質として適したものとはいえなかった。

【0009】先に述べたように、電極成型体は、電極活物質に結着剤として高分子化合物を混合した混合物より構成される。高分子化合物は、一般的に電気絶縁性のものであり、イオンの移動を阻害しやすく、電極/電解質界面で生じる電気化学反応、さらには電極中のイオン拡散を阻害する。そして、成型性を高めるため高分子化合物の混合比を高めた場合には、電気化学素子の作動特性が低下しやすいという問題を有していた。また、電極成型体は、電極活物質、結着剤、および電極内の電子伝導性を高めるために必要に応じて加えられる電子伝導性物質の混合物を分散媒中で混合したスラリーを、集電体に充填あるいは塗布し、分散媒を蒸発させることにより構成される。スラリーの塗工性、充填性を高めるためには、結着剤として用いられる高分子化合物は、用いる分散媒に可溶性のものであることが好ましい。

【0010】電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質粒子の電解質中への脱落は防止される。しかしながら、その際も電極成型体を単に電極活物質、あるいは反応表面積を大きなものとするために電極活物質と固体電解質を混合した混合物の加圧成型体とした場合には、電極成型体は堅く脆い加工性に乏しいものとなり、電気化学素子の構成が困難なものとなるという問題を有していた。さらに、電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質との接触界面が、固体/固体の界面となるため、液体電解質を用いた場合に比べ電極活物質と電解質の接触面積が小さなものとなる。そのため、電極反応抵抗が大きなものとなる傾向にある。さらに、成型性を高めるために、電気絶縁性的高分子化合物を加えた場合、その傾向はさらに顕著になる。そのため、電極反応速度が低下しやすいという問題を有していた。また、電気化学素子の一例としてリチウム電池を挙げると、電極活物質として正極にリチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2)、負極に黒鉛などがそれぞれ用いられる。これらは粉末として得られるため、先にも述べたように加圧成型されただけの電極成型体としてリチウム電池に用いると、電極構成粒子間に液体の電解質が侵入

(4)

特開平11-86899

5

して電極が膨潤し、形状を保つことが困難であり、また電気的な接触も失われやすいという問題を有していた。さらに、 Li_xCoO_2 は、酸素、リチウム、コバルトの各々の三角格子が $\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ の順で積み重なった構造を有しており、リチウムイオンは CoO_2 の層間に存在する。さらに、リチウムイオン伝導性の電解質中での電気化学的な酸化還元反応により、リチウムイオンが CoO_2 層間に入り出す。その結果、 CoO_2 層間の電気的な相互作用の大きさが変化し、層間に伸び縮みが生じ、電極に体積変化が生じる。そのため、充放電を繰り返すごとに電極を構成する粒子間の接合が失われやすく、充放電サイクルにともない容量が低下するなどの問題を有していた。

【0011】以上、電極活物質として Li_xCoO_2 について説明したが、リチウム電池用の活物質として従来用いられてきた物質あるいは今後の応用が期待されている活物質としては、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、 Li_xTiS_2 などの遷移金属二硫化物、あるいは黒鉛層間化合物、フッ化黒鉛などが挙げられる。これらの材料を用いた場合にも、同様の問題が生じる。また、電解質として固体電解質を用いた場合には、先にも述べたように固体電解質と電極活物質間の接触面積が小さなものとなる傾向にある。そのため、電池の充放電にともなう電極活物質の体積変化が生じた場合には、活物質と電解質間の接合がより失われやすい。さらには、電池材料のすべてが堅い固体で構成される結果、充放電の際には電極活物質の体積変化を吸収する弾性体が電池内部に存在しないため、電池サイズの変化や、これにともなう電池封口部の封口不良などが生じるおそれがある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、以上の課題を解決し、高いイオン伝導性をはじめとする優れた電気化学特性を示し、さらに可塑性を有し加工性に優れた、固体電解質成型体を提供することである。本発明のもう一つの目的は、優れた作動特性を示す電気化学素子を構成することができ、成型性、加工性に優れた電極成型体を提供することである。本発明のさらなる目的は、これらの電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化に起因する課題を解決し、安定して作動する電気化学素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質成型体は、(A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5~70/95~30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合

6

体を水素添加して得られる水素添加ブロック共重合体、および固体電解質よりなる。また、本発明の電極成型体は、電極活物質、および前記の水素添加ブロック共重合体より構成される。本発明の電気化学素子は、一対の電極と電解質層を具備し、前記一対の電極と電解質層の少なくとも一つを、上記の水素添加ブロック共重合体を含む構成とする。

【0014】本発明の主たる成分の一つである水素添加ブロック共重合体は、1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンブロック(A) (以下、ブロックAという)を少なくとも1個、ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体(以下、ブロックBという)を少なくとも1個有し、かつ分子中のブロックAとブロックBの割合が5~70/95~30(重量%)である直鎖または分岐状のブロック重合体(以下、水素添加ブロック重合体という)を、90%以上水添して得られる水素添加ブロック重合体である。水素添加ブロック重合体は、水素添加によりブロックAが結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとなり、ブロックBがオレフィン骨格のゴム状ブロックとなる。

【0015】ここで、固体電解質成型体の固体電解質として、リチウムイオン伝導性固体電解質が用いられる。また、固体電解質として、非晶質固体電解質が用いられる。リチウムイオン非晶質固体電解質としては、硫化物を主体とするもの、特にゲイ素を含有するものが好適に用いられる。また、固体電解質成型体は、電子絶縁性の構造体を含むことができる。

【0016】電極成型体は、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含むことが好ましい。リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、硫化物を主体とした非晶質のものが好適に用いられる。また、電極成型体は構造体を含むことが好ましく、構造体は電子伝導性のものがより好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは、高分子化合物として、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する水素添加ブロック共重合体を用いることにより、無機固体電解質粒子間、電極活物質粒子間、電極活物質/電解質界面などの電気化学素子を構成する物質の間でのイオンの移動を容易にし、固体電解質成型体、電極成型体などに高い成型性と可塑性を付与し、加工性を高めることができることを見出したことに基づく。例えば、無機の固体電解質に可塑性を付与するために、高分子化合物を混合すると、無機固体電解質粒子の表面は、絶縁性の高分子化合物に覆われた状態となる。その結果、固体電解質粒子間のイオン伝導が阻害され、得られるイオン伝導性無機固体電解質と高分子化合物の複合体のイオン伝導度は低いものとな

(5)

特開平11-86899

7

8

る。しかしながら、高分子化合物として本発明による結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する水素添加ブロック重合体を用いることで、高いイオン伝導性を大きく損なうことなく、固体電解質粒子間の結着性を高め、固体電解質の成型体に可塑性などを付与することができる。本発明の水素添加ブロック重合体は、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックを導入することにより、少量の添加でも可塑性を付与することが可能となり、高い導電率を有するリチウムイオン伝導性成型体を得ることができる。

【0018】以下本発明につき詳細に説明する。水素添加前のブロックAの1, 2-ビニル結合含量は、水素添加後、ブロックAに起因する融点ならびにポリエチレン類似構造ブロック同士の凝集力を決定する重要な因子である。特に凝集力が低下すると、添加量を少なくすることが不可能となり、高いリチウムイオン伝導性複合体を得ることができない。ブロックAの1, 2-ビニル結合含量は15%以下である必要がある。ブロックAの1, 2-ビニル結合量が15%を超えると、水素添加後のブロックAの凝集力が低下し好ましくなく、また融点も低下することから耐熱性も低下し好ましくない。水素添加前のブロックBは、ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックセグメントであり、水素添加によりゴム様のブロックとなる。ブロックBにおいて、ブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量は、水素添加によりブテン構造となるため、その含量は水素添加後のブロックBに起因するガラス転移温度に直接影響を与え、リチウムイオン伝導性固体電解質との複合体においては可塑性に影響する因子となる。

【0019】本発明においてブロックBの1, 2-ビニル結合含量は20%以上、90%以下である必要がある。ブロックBの1, 2-ビニル結合含量が20%未満では、水素添加後結晶性部分が生じ、可塑性を低下させるため好ましくない。また、90%を超えると、ブテン含量が多くなりすぎてガラス転移温度を上昇させるため、可塑性を低下させるので好ましくない。ブロックBにおけるブタジエンと共重合可能な他の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラ-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、イソブレンなどが挙げられるが、特にスチレン及びイソブレンが好ましい。これらの単量体の使用量は、ブロックBを構成する全単量体の0~50%である。他の単量体を使用する場合50%を超えると、水素添加後の可塑性が低下するため好ましくない。さらに、水素添加前のブロック重合体において、芳香族ビニル化合物を主とする重合体ブロック(以下ブロックXという)を有しているも良い。

【0020】本発明の水素添加ブロック重合体は、少なくとも1個のブロックA、少なくとも1個のブロックB、さらに必要に応じてブロックXを有する直鎖または分岐状のブロック重合体を水素添加して得られる水素添加ブロック重合体である。未水添ブロック重合体は、具体的には $A-(B-A)_m$ 、 $(A-B)_n$ 、(ただし m は1以上)、あるいは $(A-B-X)_n$ 、(ただし n は1以上)なる構造式で示されるものである。このような構造を有するブロック重合体の中で、 $A-B-A$ 型のトリブロック重合体、 $A-B-X$ (Xはポリスチレンブロック)型のトリブロック重合体が好ましい。

【0021】未水添ブロック重合体中に占めるブロックAとブロックBの比率は、ブロックA/ブロックB=5~70/95~30重量%である。未水添ブロック重合体のブロックAが5重量%未満でブロックBが95重量%を超える場合、結晶性のブロックセグメントが不足するため、凝集力が低下し固体電解質への添加量が少ない範囲では、高い成型性を得ることができない。また、ブロックAが70重量%を超えてブロックBが30重量%未満の場合、水素添加重合体の硬度が上昇し、可塑性が損なわれる。未水添ブロック重合体が $(A-B-X)_n$ 型の場合、未水添ブロック重合体中に占めるブロックXの比率は、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。ブロックXが50重量%を超えると、水素添加ブロック重合体の柔軟性が低下するため、固体電解質成型体の可塑性が低下する。また、ブロックAとブロックBとの比率は、ブロックXを除いた部分において前述の範囲内にあることが望ましい。水素添加後のブロック重合体の水素添加率は90%以上である必要がある。水素添加率が90%未満では、融点が低下し耐熱性が低下する。

【0022】水素添加ブロック重合体は、高温側に水素添加後のブロックAに起因する融点、低温側に水素添加後のブロックBに起因するガラス転移点を示すという特徴を持つ。水素添加ブロック重合体の融点は、本発明の組成物の耐熱性に直接作用する因子であり、通常80℃以上、好ましくは85℃以上、特に好ましくは95℃以上である。80℃未満の融点では、組成物の耐熱性が劣り、実用上問題となる。また、通常の電気化学素子では、用いられる電解質の沸点により素子の使用温度の上限が制限されるが、電解質として固体電解質を用いた電気化学素子の場合、このような使用温度の上限はより高いものとなる。さらに、一般的に固体電解質の伝導の活性化エネルギーが液体電解質のものに比べて高いものであるため、高温では電解質中のイオンの移動が速いものとなり、固体電解質を用いた電気化学素子は高温では液体電解質を用いたものより優れた特性を示す。そのため、用いられる高分子化合物の耐熱性が高いものであることが必要である。さらに、プロトン伝導性固体電解質

(6)

特開平11-86899

9

10

を用いた燃料電池などの場合、素子の作動中の発熱により素子の温度は100℃近くになることがある。そのため水素添加ブロック共重合体の融点は95℃以上であることがより好ましい。また、水素添加ブロック共重合体の低温側のガラス転移温度は、組成物の低温特性に作用する因子であり、通常-25℃以下、好ましくは-30℃以下、特に好ましくは-35℃以下である。低温側のガラス転移温度が-25℃を超える場合には、低温時の力学的特性が低下し、また組成物の低温側でのイオン導電率の低下も大きくなる。

【0023】水素添加ブロック共重合体は、既知の手法により製造することができる。例えば、特開平4-342752号公報に開示されている方法により製造することができる。さらに、室温で10⁻¹ S/cm以上のイオン伝導性を示す固体電解質としては、これまで、銅イオン伝導性、銀イオン伝導性、プロトン伝導性、フッ化物イオン伝導性のものなどが見いだされている。中でもリチウムイオン伝導性の固体電解質は、全固体リチウム電池用の電解質として注目されている。しかしながら、高電圧を発生するリチウム電池には、強い酸化力を示す正極と、強い還元力を示す負極を備えている。そのため、電解質層に添加された高分子化合物が、イオンの移動を妨げず、高い結着性を示す特性を示したとしても、これら正極あるいは負極との接触により変質する可能性がある。本発明による水素添加ブロック共重合体は、このような酸化還元反応に対しても安定であるため、リチウムイオン伝導性の固体電解質とともに固体電解質成型体を構成した際に、最もその効果が大きい。

【0024】固体電解質は、リチウムイオン伝導性のものを例に採ると、 $\text{Li}_x\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_2$ などの結晶質のもの、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの非晶質のものに大別される。結晶質のものは、イオンの伝導性に異方性があるものが多く、高いイオン伝導性を実現するためには成型体を焼結し、固体電解質粒子間でイオン伝導経路を接続する必要がしばしば生じる。それに対して、非晶質固体電解質のイオン伝導は等方的で、粒子間のイオン伝導経路は加圧成型法により容易に接続することができる。そのため、電気化学素子を構成するにあたりその構成工程を簡略化することを目的とした固体電解質成型体においては、非晶質の固体電解質を用いることが好ましい。また、リチウムイオン伝導性の非晶質固体電解質には、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの硫化物を主体とするもの、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ などの酸化物を主体とするものがある。硫化物を主体とするものは、水分などの反応性が高く、高分子化合物と混合する際にも非極性の溶媒を用いる必要がある。本発明における水素添加ブロック共重合体は、非極性の溶媒に可溶であり、硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質の特性を損なうことなく複合化することが可能である。

【0025】また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、高いイオン伝導性と広い電位窓を有するものが好ましく、これら特性を兼ね備えたものとして、硫化物を主体とした非晶質のものが特に好ましい。硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性非晶質無機固体電解質としては、硫化リチウム、硫化ケイ素を出発材料とした場合、出発材料の蒸気圧が低いものとなり、固体電解質合成時の出発材料の蒸散を抑えることができる。そのため、固体電解質の合成法を簡便なものとすることができるから、リチウムイオン伝導性非晶質無機化合物としては、ケイ素を含有するものが特に好ましく用いられる。また、電子絶縁性の構造体を加えることで、さらにリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の機械的強度を高めることができる。電子絶縁性の構造体の具体例としては、織布、不織布、多孔性フィルム等を挙げることができる。本発明の固体電解質成型体を製造する方法としては、固体電解質粉末に水素添加ブロック共重合体の溶液を加えベントコンディショナー等で混合分散を行い、水素添加ブロック共重合体の溶液中に固体電解質粉の分散したスラリーを得る。次いで、スラリーを離型性のある基材上に塗工してフィルム状の固体電解質成型体を得る方法、あるいはスラリーを織布等の電子絶縁性構造体に塗布ないしは含浸させてシート状の固体電解質成型体を得る方法等が挙げられる。

【0026】本発明による水素添加ブロック共重合体は、他の粒子と複合化した際にイオンの移動を妨げることなく、粒子間の結着性を良好なものとし、加工性の高い成型体を得ることができる。また、電気化学素子に用いられる電極では、電極活物質と電解質の間でイオンのやりとりが行われる。電極には、先に述べたようにイオンの動きを妨げることなく高い成型性を付与する必要があるため、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いることで、これらの要請を満足することのできる電極成型体を構成することができる。さらに、電解質として固体電解質を用いた場合には、成型性を高めるために結着剤を加えると、先に述べたように特に電極反応速度が低下しやすい問題を有しており、結着剤として水素添加ブロック共重合体を用いる効果が特に大きい。さらに、電極活物質としてリチウム電池用の活物質の場合は、先にも述べたように結着剤の耐酸化還元性が重要となることから、特に水素添加ブロック共重合体を用いる効果は大きなものとなる。その場合、電極成型体は、電極活物質あるいは電極活物質と固体電解質を含有し、用いられる固体電解質はリチウムイオン伝導性のものである。さらに、リチウムイオン伝導性固体電解質としては、非晶質のものがイオン伝導経路に異方性がないことから、電極活物質と電解質間のイオン伝導経路の接続が容易となる。非晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質としては、硫化物を主体としたものが高イオン伝導性と広い電位窓を示すことから、特に好ましく用いられる。

(7)

特開平 11-86899

11

【0027】また、電極成型体に構造体を加えることで、さらに電極成型体の機械的強度を高めることができる。特に、構造体としては電極内部の電子伝導性を高いものとすることができることから、電子伝導性物質よりなる構造体が特に好ましく用いられる。ここで、用いることのできる電子伝導性物質よりなる構造体の例としては、ステンレス鋼やチタン、銅などの金属メッシュなどがある。また、本発明に使用される水素添加ブロック共重合体は、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとともにオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する。オレフィン骨格のゴム状ブロックは、大きな自由体積を持つことから、電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化を吸収することができる。また、結晶性ポリエチレン類似構造ブロックが電気化学素子の構成粒子間に強い結着性と可塑性を与えることから、活物質の体積変化による粒子間の接合性の低下に起因する問題を解決し、安定して作動する電気化学素子を得ることができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。以下に説明するリチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成ならびにそのイオン伝導度測定は、すべて乾燥アルゴン雰囲気下で行った。まず、水素添加ブロック共重合体の合成例を説明する。表1に水素添加ブロック共重合体の構造と特性を示す。表中、成分の構造式におけるAはブロックA、BはブロックB、Xはポリスチレンブロックをそれぞれ示す。以下に製造法を示す

12

【0029】〔水素添加ブロック共重合体(H-1)の製造〕内容量20リットルのオートクレーブにシクロヘキサン3.2kg、ブタジエン1.2kgを仕込み、n-ブチルリチウムの14重量%テトラヒドロフラン溶液を33ml添加する。約70℃に昇温し、添加率が100%になったところで、さらにブタジエン2.8kg、テトラヒドロフラン108mlを加え、約70℃で重合を続行する。添加率が100%になった時点でジクロシランの20重量%テトラヒドロフラン溶液を26ml添加し、約20分間反応させ、ジブロック重合体をカップリングしてトリブロック共重合体を得た。重合が完結した後、反応液を70℃にし、n-ブチルリチウム3g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール3gとビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド1gおよびジエチルアルミニウムクロライド2gを加え、水素圧10kg/cm²で1時間反応させた。この反応液をスチームストリップ後、ロールにて乾燥して水素添加ブロック共重合体(H-1)を得た。

〔水素添加ブロック共重合体(H-2)～(H-4)の製造〕表1に示すような各水素添加ブロック共重合体になるように、モノマー種、モノマー量、触媒量、重合温度、重合時間などを変化させて、水素添加ブロック共重合体(H-1)に準じて水素添加ブロック共重合体(H-2)～(H-4)を得た。

【0030】

【表1】

(8)

特開平11-86899

13

14

| 試料番号 | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 成分の構造式 | A-B-A | A-B-A | A-B-A | A-B-X |
| ブロックAの 1,2-ビニル結合含量(%) | 12 | 13 | 12 | 13 |
| ブロックA量(重量%) | 30 (15×2) | 20 (10×2) | 40 (20×2) | 15 |
| ブロックBの 1,2-ビニル結合含量(%) | 42 | 41 | 65 | 42 |
| ブロックB量(重量%) | 70 | 80 | 60 | 70 |
| ブロックX量(重量%) | | | | 15 |
| 特性 | | | | |
| 水素添加率(%) | 98 | 97 | 98.5 | 97.5 |
| 融点(高温側) | 92 | 89 | 90 | 92 |
| ガラス転移温度(低温側) | -52 | -54 | -55 | -51 |
| MFR(230℃×2.16kg) | 10 | 5 | 8 | 0.5 |
| 分子量($\times 10^4$) | 15 | 20 | 15 | 15 |

【0031】《実施例1》固体電解質として0.6Li₁S_{0.4}S₁S₂で表されるリチウムイオン伝導性の硫化物ガラスを、また水素添加ブロック共重合体として(H-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。まず、固体電解質として、以下の方法で0.6Li₁S_{0.4}S₁S₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。硫化リチウム(Li₂S)と硫化ケイ素(SiS₂)をモル比で0.6:0.4の割合で混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を縦型炉中に入れ、アルゴン気流中で950℃まで加熱し、混合物を溶融状態とした。2時間加熱の後、坩堝を液体窒素中に落とし込み急冷し、0.6Li₁S_{0.4}S₁S₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。このようにして得たリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質と水素添加ブロック共重合体(H-1)より、下記の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。まず、上記で得た固体電解質を350メッシュ以下に粉碎した。この固体電解質粉末に(H-1)のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と固体電解質粉末の重量比が2:98となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間

の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

【0032】このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、以下に述べる交流インピーダンス法により測定した。まず、上記で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のシートを10mmφの円盤状に切り抜いた。この円盤の両面に10mmφの白金板を圧接しインピーダンス測定用の電極とし、イオン伝導度測定セルを構成した。交流インピーダンスは、ベクトルインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加して測定した。その結果、得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、 $2.45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、比較例として、水素添加したブロック共重合体を加えず固体電解質粉末を加圧成形し、そのイオン伝導度を同様に測定したところ、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。つぎに、このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の加工性の評価として、その可塑性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を50mmφのスチレンスチール棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例におけるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体は、折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可塑性を有していることがわかった。以上のように、本発明によると高いリチウムイオン伝導性を有し、加工性に優れた

(9)

特開平 11-86899

15

リチウムイオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0033】《実施例2》水系添加ブロック共重合体として実施例1で用いた(H-1)に代えて、(H-2)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様に測定したところ、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験によっても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0034】《実施例3》水系添加ブロック共重合体として実施例1で用いた(H-1)に代えて、(H-3)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様に測定したところ、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0035】《実施例4》水系添加ブロック共重合体として実施例1で用いた(H-1)に代えて、(H-4)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様に測定したところ、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0036】《実施例5》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4-0.63 \text{ Li}_2\text{S}-0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として実施例3と同様に(H-3)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4-0.63 \text{ Li}_2\text{S}-0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。最初に、非晶質固体電解質を合成するためのガラス母材を合成した。硫化リチウム(Li_2S)と硫化ケイ素(SiS_2)をモル比で $0.64:0.36$ の割合で混合し、この混合物をガラス伏カーボン坩堝の中に入れ、構型炉中 950°C で熔融した。その後、融液を双ローラーで急冷し、 $0.64 \text{ Li}_2\text{S}-0.36 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉砕後 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4-0.63 \text{ Li}_2\text{S}-0.36 \text{ SiS}_2$ の組成となるようにリン酸リチウムを混合した。この混合物を上記と同様の方法で加熱・急冷し、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4-0.63 \text{ Li}_2\text{S}-0.36 \text{ SiS}_2$ で表さ

16

れるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。

【0037】 $0.6 \text{ Li}_2\text{S}-0.4 \text{ SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用い、水系添加ブロック共重合体として実施例3で用いた(H-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例1と同様の方法で測定したところ、 $7.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0038】《実施例6》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.05 \text{ Li}_2\text{O}-0.60 \text{ Li}_2\text{S}-0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として実施例3と同様に(H-3)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。 $0.05 \text{ Li}_2\text{O}-0.60 \text{ Li}_2\text{S}-0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質は、リン酸リチウムに代えて酸化リチウムを用いた以外は、実施例5と同様の方法で合成した。得られたリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、水系添加ブロック共重合体として実施例3で用いた(H-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $4.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例1と同様の方法で測定したところ、 $6.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0039】《実施例7》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.30 \text{ LiI}-0.35 \text{ Li}_2\text{S}-0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として実施例1と同様に(H-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.30 \text{ LiI}-0.35 \text{ Li}_2\text{S}-0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。最初に、出発物質の混合比を変えた以外は実施例1と同様の方法で $0.5 \text{ Li}_2\text{S}-0.5 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉砕後、 $0.30 \text{ LiI}-0.35 \text{ Li}_2\text{S}-0.35 \text{ SiS}_2$ の組成となるようにヨウ化リチウムを混合した。この混合物を再度同様の方法で加熱・急冷し、 $0.30 \text{ LiI}-$

(10)

特開平11-86899

17

0.35Li₂S-0.35SiS₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。

【0040】0.6Li₂S-0.4SiS₂で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $3.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例1と同様の方法で測定したところ、 $7.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0041】《実施例8》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として0.5Li₂S-0.5P₂S₅で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として実施例1と同様に(H-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム(Li₂S)と硫化磷(P₂S₅)をモル比で0.5:0.5の割合で混合した。この混合物を石英管中に封入し、900℃で熔融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、0.5Li₂S-0.5P₂S₅で表される非晶質固体電解質を得た。0.6Li₂S-0.4SiS₂で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、ならびに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、水系添加ブロック共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と比較すると、低下割合は1/2以内におさまっていた。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0042】《実施例9》リチウムイオン伝導性無機固

18

体電解質として0.6Li₂S-0.4B₂S₃で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として実施例1と同様に(H-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム(Li₂S)と硫化ホウ素(B₂S₃)をモル比で0.6:0.4の割合で混合したものを用いた以外は実施例8と同様の方法で0.6Li₂S-0.4B₂S₃で表される非晶質固体電解質を得た。0.6Li₂S-0.4SiS₂で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、ならびに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、水系添加ブロック共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と比較すると低下割合は1/2以内におさまっていた。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0043】《実施例10》リチウムイオン無機固体電解質として実施例1と同様に0.6Li₂S-0.4SiS₂で表される非晶質固体電解質を、また水系添加ブロック共重合体として(H-3)を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質と水系添加ブロック共重合体の組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質と(H-3)より、実施例1と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表2にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表2には折り曲げ試験の結果も示す。

【0044】

【表2】

(11)

特開平11-86899

19

20

| 共重合体比率 (wt%) | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 3.5 | 5.0 |
|--|------|------|------|------|------|
| 固体電解質比率 (wt%) | 99.6 | 99.0 | 98.0 | 96.5 | 95.0 |
| イオン伝導度 ($\times 10^{-4} \text{S/cm}$) | 4.1 | 3.8 | 3.4 | 2.8 | 2.0 |
| 折り曲げ試験 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 注 | | | 実施例3 | | |

【0045】この結果より、水素添加ブロック共重合体を用いることで、少量の添加量でも可塑性に優れ、同時にイオン伝導度も非常に高いリチウムイオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかる。水素添加ブロック共重合体は、比較的多量に添加してもイオン伝導度の低下は小さい特徴も有する。

【0046】《実施例11》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例5で得た $0.01\text{Li}_1\text{P}0.63\text{Li}_1\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として(H-3)をそれぞれ用い、さらに電子絶縁性の構造体としてポリエチレンメッシュを用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。その詳細を以下に示す。固体電解質と特定重合体を含むスラリーは、実施例1と同様の方法で得た。続いてこのスラリーをドクターブレード法により、開口率70%のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、40℃の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させ、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様に測定したところ、 $3.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では、外観上は異常がみられず、さらに5mmφのステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導体がより高い可塑性を有していることがわかった。以上のように、リチウムイオン伝導性無機固体電解質、水素添加ブロック共重合体、さらに電子絶縁性の構造体を用いる本発明によると、特に高い加工性を有し、高いリチウムイオン伝導性を有したリチウムイオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0047】《実施例12》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例11で用いた $0.01\text{Li}_1\text{P}$

$0.63\text{Li}_1\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ に代えて実施例1で得た $0.6\text{Li}_1\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例11で用いた(H-3)に代えて(H-1)をそれぞれ用い、電子絶縁性構造体として実施例11で用いたポリエチレンメッシュに代えてガラス繊維のメッシュを用いた以外は、実施例11と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。その結果得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様に測定したところ、 $3.3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ であった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、さらに5mmφのステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体がより高い可塑性を有していることがわかった。

【0048】《比較例1》結晶性のブロック構造を有さないスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SHELL製、商品名KRATON G1652、以下SEBSで表す。)を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例1と同様に $0.6\text{Li}_1\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質とSEBSの組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。SEBSと実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例1と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表3にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表3には折り曲げ試験の結果も示す。

【0049】

【表3】

(12)

特開平 11-86899

21

22

| SEBS 共重合体比率 (wt%) | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 3.5 | 5.0 |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------------|------|
| 固体電解質比率 (wt%) | 99.6 | 99.0 | 98.0 | 96.5 | 95.0 |
| イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm) | — | — | — | 0.9 | 0.5 |
| 折り曲げ試験 | 成型体と して回収 不可 | 成型体と して回収 不可 | 成型体と して回収 不可 | ひび割れ 発生 | 良好 |
| 注 | 成型体として回収不可のため 伝導度測定不可 | | | | |

【0050】《比較例2》スチレン5重量%およびブタジエン95重量%を重合してなり、ブタジエンの1, 2-ビニル結合含量が80%であるスチレン-ブタジエンランダム共重合体を水素添加して得られる共重合体（以下H-SBRで表す。）を用い、リチウムイオン無機固体電解質として実施例1と同様に0.6Li₁S-0.4SiS₂で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質とH-SBRの組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を*

*得た、以下にその詳細を示す。H-SBRと実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例1と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表4にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表4には折り曲げ試験の結果も示す。

【0051】

【表4】

| H-SBR 比率(wt%) | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 3.5 | 5.0 |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| 固体電解質比率 (wt%) | 99.6 | 99.0 | 98.0 | 96.5 | 95.0 |
| イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm) | — | — | — | — | 0.4 |
| 折り曲げ試験 | 成型体と して回収 不可 | 成型体と して回収 不可 | 成型体と して回収 不可 | 成型体と して回収 不可 | 良好 |
| 注 | 成型体として回収不可のため 伝導度測定不可 | | | | |

【0052】以上の実施例と比較例との比較により、結晶性ブロックを有する本発明の水素添加ブロック共重合体が、加工性が良好で可塑性に富み、高いイオン伝導性のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得る上で好適な材料であることがわかる。

【0053】《実施例13》本実施例においては、プロトン伝導性の固体電解質としてリン酸をドーブしたシリカゲル、水素添加ブロック共重合体として（H-1）をそれぞれ用い、プロトン伝導性固体電解質成型体を作製した。まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン（以下TEOSで表

す。）を用い、エタノールで希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液に、純水およびテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートそれぞれTEOSに対するモル比で8および0.01の割合で、また3.6wt%塩酸水溶液をTEOSに対するHClのモル比で0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、8.5wt%リン酸水溶液をTEOS:H₃PO₄=1:0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。ついで、5時間放置してゲル化し、150℃で2時間加熱して、リン酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0054】以上のようにして得たリン酸をドーブした

(13)

23

シリカゲルを粉砕し、(H-1)のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、プロトン伝導性の固体電解質と(H-1)共重合体の固形分の比が重量比で19:1となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させた。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、プロトン伝導性固体電解質成型体を得た。このようにして得たプロトン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定したところ、 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例によるプロトン伝導性固体電解質成型体により高い可塑性を有していることがわかった。以上のように、プロトン伝導性無機固体電解質、水素添加ブロック共重合体を用いる本発明によると、高い加工性を有し、高いプロトン伝導性を有したプロトン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0055】《実施例14》本実施例においては、銀イオン伝導性固体電解質として Ag_2I 、 WO_3 で表される固体電解質を用い、水素添加ブロック共重合体として(H-1)を用い、銀イオン伝導性固体電解質成型体を作製した。まず、 Ag_2I 、 WO_3 を以下の方法により合成した。出発物質としては、ヨウ化銀(AgI)、酸化銀(Ag_2O)、および酸化タングステン(WO_3)を用いた。これら出発物質を混合し、石英るつぼ中で400℃で加熱し溶融させた。その後炉中で放冷し、 Ag_2I 、 WO_3 で表される銀イオン伝導性固体電解質を得た。

【0056】このようにして得た銀イオン伝導性固体電解質を粉砕し、(H-1)のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、銀イオン伝導性の固体電解質と(H-1)共重合体の固形分の比が重量比で97:3となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させた。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、銀イオン伝導性固体電解質成型体を得た。このようにして得た銀イオン伝導性固体電解質成型体と、比較のために水素添加ブロック共重合体を加えない状態の銀イオン伝導性固体電解質のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定した。その結果、銀イオン伝導性固体電解質単独のイオン伝導度は $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。これに対し、水素添加ブロック共重合体を加えたものでは $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、前者と比較すると、イオン伝導性の低下割合は1/2以内となっていた。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例による銀イオン伝導性固体電解質成型体により高い可塑性を有していることがわかった。

【0057】《実施例15》電解質中で電気化学的酸化

特開平11-86899

24

還元反応を示す物質として電子ーリチウムイオン混合伝導体である LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、水素添加ブロック共重合体として(H-1)をそれぞれ用い、電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。まず、 LiCoO_2 は、酸化コバルト(Co_2O_3)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)を、 $\text{Co}/\text{Li}=1$ の比となるよう秤量、混合し、大気中900℃で焼成することにより合成した。このようにして得た LiCoO_2 と(H-1)より下記の方法で電極成型体を得た。まず、上記で得た LiCoO_2 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiCoO_2 粉末に(H-1)のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と LiCoO_2 粉末の重量比が5:95となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、その後切り抜くことで、直径10mmφ、厚さ0.2mmの電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、ポリ4フッ化エチレン(以下PTFEで表す。)の水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiCoO_2 を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加工成形し、電極成型体を得た。

【0058】このようにして得た電極成型体の電気化学的特性をつぎの交流インピーダンス法により評価した。図1に、測定装置の概略構成を示す。図中、1は試料ホルダーを表す。このホルダーに、電極成型体2をリード端子3に圧接させてセットし、試験極とした。この試験極を容器7内の電解液4中に浸漬した。電解液は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に、6フッ化リチウムリン(LiPF_6)を1.0Mの濃度となるよう溶解したものである。参照極5および対極6には、それぞれ金属リチウムの箔を用い、電解液中に浸漬した。こうして測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加し、100kHz~1mHzの周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。

【0059】その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活性物質である LiCoO_2 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるPTFEを用いたものについて得られたインピーダンススペクトルを図2に示した。この図より明らかなように、本発明による特定重合体を結着剤として用いた場合には、インピーダンスは低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわか

(14)

25

った。以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体を得られることがわかった。

【0060】《実施例16》水素添加ブロック共重合体重合体として実施例15で用いた(H-1)に代えて、(H-2)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は310Ωであり、実施例15における比較例の、結着剤としてPTFEを用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0061】《実施例17》水素添加ブロック共重合体として実施例15で用いた(H-1)に代えて、(H-3)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は270Ωであり、実施例15における比較例の、結着剤としてPTFEを用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0062】《実施例18》水素添加ブロック共重合体として実施例15で用いた(H-1)に代えて、(H-4)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は420Ωであり、実施例15における比較例の、結着剤としてPTFEを用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0063】《実施例19》電子-リチウムイオン混合伝導体として、実施例15で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて LiNiO_2 を、水素添加ブロック共重合体として実施例16と同様に(H-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、 LiNiO_2 を、酸化ニッケル(NiO)と水酸化リチウムを混合し、大気中800℃で加熱することにより合成した。つぎに、上記で得た LiNiO_2 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiNiO_2 粉末と(H-2)のトルエン溶液を用い、実施例15と同様の方法で電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、比較例1で用いたブロック共重合体SEBSのトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために特定重合体などの結着剤を加えず、 LiNiO_2 を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。

【0064】その結果、結着剤を加えずに得た電極成型

特開平11-86899

26

体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiNiO_2 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるSEBSを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは10mHzにおいて450Ωであったのに対し、比較例におけるSEBSを用いた電極成型体では740Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体を得られることがわかった。

【0065】《実施例20》リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン酸化物を、水素添加ブロック共重合体として、実施例16と同様に(H-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。 LiMn_2O_4 は、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と酢酸マンガンを混合し、大気中750℃で加熱することにより合成した。つぎに、上記で得た LiMn_2O_4 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiMn_2O_4 粉末と電子伝導性物質として黒鉛粉末を重量比で9:1の割合で混合した。さらに(H-2)のトルエン溶液を用い、実施例15と同様の方法で電極成型体を得た。ただし、混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と LiMn_2O_4 粉末の重量比が5:9.5となるようにした。比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、PTFEの水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiMn_2O_4 粉末と黒鉛の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

【0066】このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiMn_2O_4 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるPTFEを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは10mHzにおいて570Ωであったのに対し、比較例におけるPTFEを用いた電極成型体では810Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

(15)

特開平11-86899

27

【0067】《実施例21》リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的還元反応を示す物質として、フッ化黒鉛を、水素添加ブロック共重合体として、実施例16と同様に(H-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。フッ化黒鉛は、黒鉛粉末をフッ素ガス中600℃で加熱することにより合成した。このようにして得たフッ化黒鉛を LiMn_2O_4 に代えて用いた以外は、実施例20と同様に本発明による電極成型体ならびに比較のための電極成型体を形成し、その電気化学特性を調べた。その結果、結着剤を加えずに得た電極を成型した場合は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質であるフッ化黒鉛が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるPTFEを用いた電極成型体について行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは10mHzにおいて770Ωであったのに対し、比較例におけるPTFEを用いた電極成型体では890Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

【0068】《実施例22》 LiCoO_2 に代えて、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、天然黒鉛を用いた以外は、実施例16と同様に電極成型体を構成し、その電極特性を調べた。その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である天然黒鉛が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるPTFEを用いた電極成型体について行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは10mHzにおいて370Ωであったのに対し、比較例におけるPTFEを用いた電極成型体では520Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

【0069】《実施例23》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例15で得た LiCoO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例5で得た $0.01\text{Li}_1\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、水素添加ブロック共重合体として(H-2)をそれぞれ用い電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。実施例5で得た固体電解質、および実施例15で得た LiCoO_2 と水素添加ブロック共重合体(H-2)より下記の方法で電極成型体を得た。まず、上記で得た固体電解質を350メッシュ

28

以下に粉碎した。この固体電解質粉末、 LiCoO_2 粉末、および(H-2)のトルエン溶液を十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と固体電解質粉末と LiCoO_2 粉末の重量比が1:32:67となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、その後切り抜くことで、直径10mmφ、厚さ0.2mmの電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、比較例1で用いたSEBSのトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiCoO_2 と固体電解質の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加压成形し、電極成型体を得た。

【0070】このようにして得た電極成型体の電気化学的特性をつぎの交流インピーダンス法により評価した。図3に、測定装置の概略構成を示す。図中、11はポリエチレンテレフタレート製の中空試料ホルダーを表す。このホルダーに電極成型体12をリード端子13に圧接させて試験極とした。この試験極と、リード端子14に金属リチウム箔を圧接してなる対極15を、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質16を介して一体に成型し、測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加し、100kHz～1mHzの周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。

【0071】その結果得られたインピーダンススペクトルを図4に示した。この図より明かなように、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた場合には、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、SEBSを結着剤として用いた場合より低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、落下試験により評価した。落下試験は、高さ50cmより大理石の板の上に電極成型体を落下させ、落下後の電極成型体の様子を観察した。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにSEBSを結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体が得られることがわかった。

【0072】《実施例24》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例19で得た LiNiO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例5で得た $0.01\text{Li}_1\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ に代えて実施例6で得た $0.05\text{Li}_1\text{O}-0.60$

(16)

特開平11-86899

29

$\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、水素添加ブロック共重合体として(H-1)をそれぞれ用いて電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。実施例6で得た固体電解質、実施例19で得た LiNiO_2 、および水素添加ブロック共重合体(H-1)より実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。さらに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、SEBSのトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiNiO_2 と固体電解質の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

【0073】このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例23と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた場合の10mHzにおけるインピーダンスは $3.3 \times 10^1 \Omega$ であった。それに対して、結着剤を用いなかった場合には $1.7 \times 10^1 \Omega$ 、結着剤としてSEBSを用いた場合には $5.4 \times 10^1 \Omega$ であった。本実施例による電極成型体は、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、SEBSを結着剤として用いた場合より低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例23と同様の方法により評価したところ、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにSEBSを結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。

【0074】《実施例25》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例23で用いた $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Tl}_y(\text{PO}_4)_2$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例23と同様に電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。固体電解質の原材料としては、炭酸リチウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、およびオルトリン酸を用いた。これら出発物質を混合した後、ペレット状に加圧成形し、1300℃で24時間焼成し、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Tl}_y(\text{PO}_4)_2$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得た。0.01 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。さらに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、PTFEの水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。

【0075】このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例23と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、水素添加ブロック共重合体を用

30

いた電極成型体のインピーダンスは、10mHzにおいて $2.8 \times 10^1 \Omega$ であり、PTFEを用いた電極成型体のインピーダンスは $4.8 \times 10^1 \Omega$ であった。以上の結果より本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体が、より低いインピーダンスを示すことがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例23と同様の方法により評価したところ、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにPTFEを結着剤として用いた電極成型体は、いずれも成型体は破壊されなかった。以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体が得られることがわかった。

【0076】《実施例26》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例15で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、水素添加ブロック共重合体として(H-2)をそれぞれ用い、さらに構造体としてポリエチレンメッシュを用いて電極成型体を得た。その詳細を以下に示す。 LiCoO_2 と水素添加ブロック共重合体を含むスラリーは、実施例15と同様の方法で得た。続いて、このスラリーをドクターブレード法により、開口率70%のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、120℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥し、電極成型体を得た。この電極成型体の交流インピーダンスを実施例15と同様に測定したところ、実施例15で得た電極成型体とほぼ同じインピーダンスを示した。

【0077】つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可塑性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を直径40mmφのステンレス鋼筒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外觀上は異常がみられず、高い可塑性を有していることがわかった。それに対して、実施例15で得た電極成型体に対して同様の折り曲げ試験を行ったところ、成型体に亀裂が生じた。以上のように、水素添加ブロック共重合体、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質、さらに構造体を用いる本発明によると、特に高い成型性と、高い電気化学反応特性を有した電極成型体を得ることがわかった。

【0078】《実施例27》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例26で用いた LiCoO_2 に代えて実施例19で得た LiNiO_2 を、水素添加ブロック共重合体として実施例26と同様にH-2をそれぞれ用い、構造体として実施例26で用いたポリエチレンメッシュに代えて電子伝導性の構造体としてステンレス鋼製のメッシュを用いた以外は、実施例26と同様の方法で電極成型体を構成した。この電極成型体の交流インピーダンスを実施例15と同様に測定したところ390

(17)

特開平11-86899

31

Ωの値であり、実施例19で得た電極成型体よりも低いインピーダンスを示した。つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可塑性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を40mmφのスレンレス鋼棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可塑性を有していることがわかった。

【0079】《実施例28》正極として実施例15で得た電極成型体、負極として実施例22で得た電極成型体、リチウムイオン伝導性の電解質としてプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に6フッ化リチウムリン(LiPF₆)を溶解したリチウムイオン伝導性電解質をそれぞれ用いて、リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。まず、実施例15で得た電極成型体ならびに実施例22で得た電極成型体を切り抜くことで、正極成型体および負極成型体を得た。リチウムイオン伝導性の液体電解質は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に6フッ化リチウムリンを1.0Mの濃度となるよう溶解し、調製した。上記の正極成型体、負極成型体、両者間に介在させた多孔性ポリエチレン製セパレータ、およびリチウムイオン伝導性電解質を用いて図5に示した断面を持つリチウム電池を構成した。図5において、21は電池ケース24の中央に配置された正極成型体を表している。この正極成型体21上にセパレータ23と負極成型体22を配し、リチウムイオン伝導性電解質を滴下した後、ガスケット25を介して電池蓋26により全体を封止した。

【0080】また、比較のために、本実施例で用いた正極成型体ならびに負極成型体に代えて、実施例15ならびに実施例22で比較のために得たPTFEを結着剤として用いた正極成型体ならびに負極成型体を用い、リチウム電池を構成した。さらに、比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、高分子固体電解質を結着剤として用いて、下記の方法でリチウム電池を構成した。高分子固体電解質としては、過塩素酸*

32

*リチウム(LiClO₄)／ポリエチレンオキシド(PEO)系を用いた。まず、ポリエチレンオキシド(以下PEOで表す。)をアセトニトリルに溶解し、さらにLiClO₄を溶解した。ただし、PEOとLiClO₄の混合比は、PEO中の酸素に対してLiClO₄中のリチウムが1/50の比となるようにした。このようにして得た溶液を用いた以外は、上記と同様の方法でリチウム電池を構成した。

【0081】このようにして構成したリチウム電池を、1mAの電流値で4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法(印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz)により測定した後、1mAの電流値で3.0V～4.2Vの高圧範囲で充放電試験を行った。その結果、高分子固体電解質を用いたリチウム電池では、電池の充電中に充電曲線に異常が認められた。その原因を探るために、電池を分解したところ、正負極がいずれも電池構成時の形状をとどめておらず、電極が著しく膨潤しており、活物質の集電性がなくなっていた。これは、高分子固体電解質が電解質中に溶解したことにより、電極の成型性が失われたものと考えられる。つぎに、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池、および結着剤としてPTFEを用いたリチウム電池について、上記の試験で得られた電池の内部インピーダンスを表5に、各充放電サイクルにおける放電容量を図6にそれぞれ示す。いずれのリチウム電池についても充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されなかったが、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかる。以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高めることができ、優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0082】

【表5】

| 電池 | 内部インピーダンス(Ω) |
|----------------|--------------|
| 水素添加ブロック共重合体使用 | 62 |
| PTFE使用 | 102 |

【0083】《実施例29》正極に用いる電極成型体として実施例16で得た電極成型体を用いた以外は実施例28と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明により水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、14mAh以上の放電容量と、64Ωの内部インピーダンスを

示し、実施例28で比較のためにPTFEを結着剤として用いて構成したリチウム電池に比べ、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。

【0084】《実施例30》正極に用いる電極成型体として実施例19で得た電極成型体を用いた以外は実施例28と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成

(18)

特開平 11-86899

33

し、その特性を評価した。また、比較のために、正極として実施例 19 における比較例の、結着剤に SEBS を用いた電極成型体を用いてリチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明に従い水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、放電容量が 18 mAh であり、内部インピーダンスが 87 Ω であった。それに対し、比較例の SEBS を結着剤として用いて構成したリチウム電池では、放電容量が 16 mAh、内部インピーダンスが 98 Ω であり、本発明によるリチウム電池の方が、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。

【0085】《実施例 31》正極活物質として LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて TiS_2 で表される二硫化チタンを用いた以外は実施例 15 と同様の方法で構成した電極成型体を正極、負極活物質として実施例 29 で用いた天然黒鉛に代えて金属リチウムをそれぞれ用いてリチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。まず、 TiS_2 を、金属チタンと硫黄より CVD 法により合成した。つぎに、上記で得た TiS_2 を 350 メッシュ以下に粉砕した。この TiS_2 粉末を LiCoO_2 粉末に代えて用い、実施例 15 と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体を正極、金属リチウム箔を負極にそれぞれ用いた以外は、実施例 29 と同様の方法で本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために水素添加ブロック共重合体 (H-1) に代えて PTFE を用いたリチウム電池も構成した。

【0086】このようにして構成したリチウム電池を、500 μA の電流値で 1.8 V まで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法 (印加交流電圧 10 mV、交流周波数 1 Hz) により測定した後、500 μA の電流値で 1.8 V ~ 2.8 V の電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池は、放電電容量が 28 mAh、内部インピーダンスが 74 Ω であった。それに対して PTFE を用いたものでは、放電電容量が 23 mAh、内部インピーダンスが 86 Ω であった。以上の結果より、本発明による電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0087】《実施例 32》実施例 20 で得た電極成型体を正極として用いた以外は、実施例 29 と同様の方法で、リチウム電池を構成した。また比較のために、正極として実施例 16 における比較例の、PTFE を結着剤として用いた電極成型体を用いた以外は上記と同様の方法で、リチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池は、放電容量が 11 mAh、内部インピーダンスが 230 Ω であった。これに対し、PTFE を用いたものでは、放電容量が 8.5 mAh、内部インピーダンスが 340 Ω であった。この結果より、本発明に

34

よる電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0088】《実施例 33》リチウムイオン伝導性の電解質として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiClO_4 を溶解した電解質を用いた以外は、実施例 29 と同様の方法で、本発明によるリチウム電池ならびに比較のためのリチウム電池を構成した。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池の放電容量および内部インピーダンスは、それぞれ 13 mAh および 67 Ω であり、それに対して PTFE を用いた電池では、それぞれ 11 mAh および 71 Ω であった。

【0089】《実施例 34》正極として電極の成型性をさらに高めるために実施例 27 で得たステンレス鋼製のメッシュを用いた電極成型体を用い、さらに下記に記載したステンレス鋼製のメッシュを用いた負極成型体を用いた以外は、実施例 28 と同様の方法で、リチウム電池を構成した。負極成型体は、実施例 22 で得た天然黒鉛と (H-2) を含むスラリーをステンレス鋼製のメッシュに充填し、100 °C の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥することを得た。このようにして得た負極成型体と、実施例 27 で得た電極成型体を正極として用い、実施例 28 と同様の方法でリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例 28 と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の放電容量は 17 mAh、内部インピーダンスは 51 Ω であり、この実施例で得られた電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0090】《実施例 35》実施例 28 ~ 実施例 34 においては、電気化学素子としてリチウム電池を構成した例について説明したが、本実施例においては電気化学素子としてニッケル-カドミウム電池を構成した例について説明する。まず、負極として用いる電極成型体を下記の方法で作製した。酸化カドミウム粉末と水素添加ブロック共重合体として (H-2) のトルエン溶液を、酸化カドミウムと共重合体が重量比で 95 : 5 となるよう混合した。このようにして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケルメッキを施した鉄製のパンチングメタルに塗布・充填し、100 °C でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。つぎに、正極として用いる電極成型体を下記の方法で構成した。水酸化ニッケル、金属コバルト粉末、および (H-2) のトルエン溶液を、水酸化ニッケル、金属コバルト、および共重合体の重量比で 90 : 5 : 5 の割合となるよう混合した。このようにして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケル発泡体に充填し、100 °C でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。このようにして得た正極、および負極を用い、さらにセパレ

35

ータとしてはポリアミド繊維不織布、電解質として7NのKOH水溶液を用い、ニッケル-カドミウム電池を構成した。このようにして構成したニッケル-カドミウム電池の充放電性能ならびにレート特性を調べたところ、従来のものと比べて遜色のないものであった。以上のように、水素添加ブロック共重合体は、水溶液電解質を用いた電気化学素子に用いる結着剤としても適用可能であることがわかった。

【0091】《実施例36》水素添加ブロック共重合体として、(H-1)を、正極活物質として LiCoO_2 、 $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{O}_2$ で表されるリチウムコバルト酸化物を、負極活物質としてインジウムを、リチウムイオン伝導性の電解質として $0.01\text{Li}_2\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質をそれぞれ用いて、全固体リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。リチウムイオン伝導性固体電解質は実施例5で得たもの、 LiCoO_2 は実施例15で得たものを用いた。また、固体電解質成型体としては実施例5で得たもの、電極成型体としては実施例23で得たものを用いた。これらリチウムイオン伝導性固体電解質、 LiCoO_2 、固体電解質成型体、および電極成型体より、下記の方法により全固体リチウム電池を構成した。

【0092】まず、比較のために、水素添加ブロック共重合体を含まない、リチウムイオン伝導性固体電解質、および正極材料から粉末成型法によりそれぞれ固体電解質層および正極層を作製し、図7に示す断面を持つ全固体リチウム電池Aを構成した。図7において、31は正極、33はリチウムイオン伝導性の固体電解質層、32は負極の金属インジウム箔であり、これらは一体に加圧成型されている。この一体に成型されたペレットをステンレス鋼製の電池ケース34に入れ、絶縁性ガスケット35を介しステンレス鋼製の蓋36により密封した。つぎに、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質粉末に代えて、実施例5で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用いた以外は、上記と同様の方法で本発明によるリチウム電池Bを構成した。また、上記のリチウム電池Aで用いた正極に代えて、実施例23で得た電極成型体を用いた以外は、リチウム電池Aと同様の方法で本発明によるリチウム電池Cを構成した。また、リチウム電池Aで用いたリチウムイオン伝導性固体電解質粉末および正極材料に代えて、それぞれリチウムイオン伝導性固体電解質成型体および電極成型体を用いた以外は、リチウム電池Aと同様の方法で本発明によるリチウム電池Dを構成した。つぎに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、イソブレンスチレンランダム共重合体を用い、実施例5と同様の方法で得た固体電解質成型体および/または実施例23と同様の方法で得た電極成型体を用いて同様にリチウム電池E(固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池F(正極層が電極成型体)、リチウム電池G(固体電解質

(19)

特開平11-86899

36

層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を構成した。このようにして構成したリチウム電池を、 $300\mu\text{A}$ の電流値で3.7Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法(印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz)により測定した後、 $300\mu\text{A}$ の電流値で2.0V~3.8Vの電圧範囲で充放電試験を行った。

【0093】その結果得られた電池の内部インピーダンスを表6に、各充放電サイクルにおける放電容量を図8にそれぞれ示す。本発明によるリチウム電池B、C、Dでは、内部インピーダンスはリチウム電池Aに比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池Aでは、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X線CTによりその断面を観察したところ、電池内部のペレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられる。

また、固体電解質層および/または電極成型体の結着剤としてイソブレンスチレンランダム共重合体を用いたリチウム電池E、F、Gは、充電後の内部インピーダンスが高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きなものとなり、放電容量が小さなものとなったものと思われる。以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、充放電時の電極の体積変化による電池内部の接合性の低下を防ぎ、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム電池が得られることがわかった。

【0094】

【表6】

| | 内部インピーダンス (Ω) |
|-----|------------------------|
| 電池A | 340 |
| 電池B | 470 |
| 電池C | 610 |
| 電池D | 740 |
| 電池E | 2500 |
| 電池F | 3100 |
| 電池G | 3800 |

【0095】《実施例37》正極として実施例36で用いた電極成型体に代えて実施例24で得た電極成型体、

50

(20)

特開平11-86899

37

38

固体電解質層として実施例36で用いた固体電解質成型体に代えて実施例6で得た固体電解質成型体をそれぞれ用いた以外は実施例36と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池I（固体電解質層が固体電解質成型体）、リチウム電池J（正極層が電極成型体）、リチウム電池K（固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体）を作製し、それらの特性を評価した。また、固体電解質層および正極層共に水素添加ブロック共重合体を用いず、電解質および正極材料をそれぞれ粉末成型法のみにより作製した全固体リチウム電池Hを構成した。さらに、比較のために、電極成型体として実施例24における比較例の、結着剤としてSEBSを用いた電極成型体、ならびにSEBSを3.5wt%含んだ固体電解質成型体を用い、全固体リチウム電池L（固体電解質層が固体電解質成型体）、リチウム電池M（正極層が電極成型体）、リチウム電池N（固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体）を構成した。

【0096】その結果、表7に示したように、本発明によるリチウム電池I、J、Kでは、内部インピーダンスはリチウム電池Hに比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池Hでは、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X線CTによりその断面を観察したところ、電池内部のペレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられる。また、SEBSを用いたリチウム電池L、M、Nは、充電後の内部インピーダンスが高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きなものとなり放電容量が小さなものとなったものと思われる。

【0097】

【表7】

| | 内部インピーダンス (Ω) |
|-----|---------------|
| 電池H | 430 |
| 電池I | 570 |
| 電池J | 690 |
| 電池K | 800 |
| 電池L | 2800 |
| 電池M | 3300 |
| 電池N | 3900 |

【0098】《実施例38》正極活物質として、実施例36で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例31で得た TiS_2 で表される二硫化チタンを、負極活物質として実施例36で用いたインジウムに代えて金属リチウムを、水素添加ブロック共重合体として(H-2)をそれぞれ用い、全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。まず、実施例31で得た TiS_2 を350メッシュ以下に粉砕した。この TiS_2 粉末を LiCoO_2 粉末に代えて用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を作製した。そして、この電極成型体、および金属リチウム箔を用い、本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために水素添加ブロック共重合体を加えないリチウム電池、水素添加ブロック共重合体に代えてSEBSを用いたリチウム電池も構成した。このようにして構成したリチウム電池を、100μAの電流値で1.8Vまで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後、100μAの電流値で1.8V～2.8Vの電圧範囲で充放電試験を行った。

【0099】その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいずれかに水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、水素添加ブロック共重合体を加えなかったものに比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの1kΩ以下の値であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。また、結着剤としてSEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスは2kΩ以上の高い値を示した。また、充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

【0100】《実施例39》正極として、実施例36で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例20で得た LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン酸化物を用いた電極成型体を用いた以外は実施例36と同様に、全固体リチウム電池を構成した。

以下にその詳細を示す。まず、実施例20で得た LiM

(21)

特開平 11-86899

39

40

LiMn_2O_4 を350メッシュ以下に粉碎した。この LiMn_2O_4 粉末、実施例5で得た固体電解質粉末、および電子伝導性物質としての黒鉛粉末を重量比で6:3:1の割合で混合し正極材料を得た。このようにして得た正極材料を用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を構成し、この電極成型体を用いてリチウム電池を構成した。また、比較のために、水系添加ブロック共重合体を加えることなくリチウム電池を構成し、さらに水系添加ブロック共重合体で代えてSEBSを用いて、リチウム電池を構成し、それらの特性を評価した。

【0101】その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいずれかに水系添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、水系添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの、その値は1kΩ以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。SEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスが2kΩ以上の高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

【0102】《実施例40》負極活物質として、実施例36で用いたインジウムに代えて天然黒鉛を用いた電極成型体を用いた以外は実施例36と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。負極材料としては、天然黒鉛と実施例36で得たリチウムイオン伝導性固体電解質を重量比で9:1の割合で混合したものを用いた。この負極材料を用い実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。このようにして得た負極成型体、実施例23で得た正極成型体ならびに実施例5で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用い、実施例36と同様の方法でリチウム電池を構成した。また、比較のために、水系添加ブロック共重合体を加えることなくリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池を、300μAの電流値で4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後、300μAの電流値で2.5V～4.2Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明により水系添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、水系添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すもののその値は1kΩ以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。

【0103】《実施例41》正極活物質、負極活物質、および電解質としては、実施例36中のリチウム電池Cと同様のものを用い、さらに正極の成型性を高めるためにステンレス鋼製のメッシュを用い、リチウム電池を構成した。まず、正極活物質、固体電解質、および水系添加ブロック共重合体として、実施例36で用いた Li_2C

O_2 、0.01 Li_2PO_4 、0.63 Li_2S 、0.36 SiS_2 、および(H-2)を含むスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により、構造体である開口率80%のステンレス鋼製メッシュの開口部に充填した。その後、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。その後、16mmφの円盤状に打ち抜き、正極成型体を得た。このようにして得た正極成型体を用い、実施例36中のリチウム電池Cと同様の方法でリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例36と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の内部インピーダンスは480Ωであり、実施例36中で同様に正極成型体を用いたリチウム電池Cに比べて低い内部インピーダンスを示した。また、放電容量も14mAhであり、リチウム電池Cに比べて大きなものとなっていることがわかった。以上のように本発明による、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高め、さらに電極中に構造体を入れることにより、より優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0104】《実施例42》本実施例では、実施例13で得たプロトン伝導性固体電解質を用い、全固体電気化学素子としてエレクトロクロミック表示素子を構成した例について説明する。エレクトロクロミック表示素子の表示極には酸化タングステン(WO_3)薄膜を用いた。図9に示すように、透明電極としてITO層42をスパッタ蒸着法により表面に形成したガラス基板41上に、酸化タングステン薄膜43を電子ビーム蒸着法により形成した。また、対極には以下の方法で得たプロトンをドープした酸化タングステン(H_xWO_3)薄膜を用いた。まず、上記の表示極と同様にITO電極46を形成したガラス基板45上に、酸化タングステン薄膜を形成した。このガラス基板を塩化白金酸(H_2PtCl_6)水溶液中に浸漬し、水系気流中で乾燥させることにより、酸化タングステンをタングステンブロンズ(H_xWO_3)47とした。エレクトロクロミック表示素子の電解質層は以下の方法で形成した。まず、実施例13で得たリン酸をドープしたシリカゲルに、(H-1)のトルエン溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるので、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で5%の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により先に得た表示極の表面に50μmの厚さに塗布し電解質層とした。

【0105】このようにして得た電解質層を表面に形成した表示極に、先に得た対極を電解質層を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図10に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂50で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。図1

(22)

特開平 11-86899

41

0中において、44は表示極、48は対極、49は電解質層であり、51、52はリード端子である。このようにして得たエレクトロクロミック表示素子に、対極に対して表示極に-1Vの電圧を2秒間印加し表示極を着色し、その後+1Vの電圧を2秒間印加し消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消色を行うことができた。以上のように本発明によると、作動サイクル特性に優れたエレクトロクロミック表示素子が得られることがわかった。

【0106】以上の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.6Li_2S-0.4SiS_2$ 、 $0.01Li_2PO_4-0.63Li_2S-0.36SiS_2$ 、 $0.5Li_2S-0.5P_2S_5$ 、 $0.6Li_2S-0.4B_2S_3$ などのリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質について説明した。しかし、これらの固体電解質の各成分比の異なるもの、 Li_2S-GeS_2 など実施例では説明しなかった他の硫化物を含むもの、 $LiCl-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiBr-Li_2S-P_2S_5$ など他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $Li-Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li-Li_2PO_4-Li_2S-SiS_2$ などの低4元素のものなど、あるいは $Li-N$ 、 $Li-S$ 、 Sc 、 Ti 、 $(PO_4)_3$ 、 Li 、 La 、 TiO_2 などの実施例では説明しなかった他の結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性固体電解質として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。また、以上の実施例においては、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物あるいはフッ化黒鉛などについて説明したが、その他酸化銅あるいは硫化鉄などの実施例では説明しなかった他のリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。

【0107】また、実施例においては、リチウムイオン伝導性の電解質として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に $LiPF_6$ 、または $LiClO_4$ を溶解した電解質を用いたリチウム電池について説明したが、その他 $LiBF_4$ などの実施例では説明しなかった支持塩を用いたもの、あるいはエチレンカーボネートなどの実施例では説明しなかった溶媒を用いた電解質を用いた場合も、同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は、電解質としてこれら実施例で説明したものをを用いたリチウム電池に限定されるものではない。また、実施例においては、電子絶縁性構造体として、ポ

42

リエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュを用いたものについてのみ説明したが、その他の材質、例えばポリプロピレン、ポリエステル、セルロースなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は電子絶縁性構造体として、ポリエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュに限定されるものではない。また、実施例においては、電子伝導性の構造体として、ステンレス鋼メッシュを用いたものについてのみ説明したが、その他の材質、例えばチタンなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は構造体として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。

【0108】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高いイオン伝導性と高い加工性を兼ね備えた固体電解質成型体、あるいは高い電極活性を持つ電極成型体を得ることができ、さらにこれら固体電解質成型体、電極成型体を用いることで、優れた作動特性を示す電気化学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概略構成を示す縦断面図である。

【図2】同実施例および比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルを示す図である。

【図3】本発明の他の実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概略構成を示す縦断面図である。

【図4】同実施例および比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルを示す図である。

【図5】本発明のさらに他の実施例におけるリチウム電池の縦断面図である。

【図6】同実施例および比較例におけるリチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図7】本発明の他の実施例における全固体リチウム電池の縦断面図である。

【図8】同実施例および比較例における全固体リチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図9】本発明のさらに他の実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の表示極の縦断面図である。

【図10】同表示素子の縦断面図である。

【符号の説明】

1 試料ホルダー

2 電極成型体

3 リード端子

4 電解液

5 参照極

6 対極

7 容器

11 試料ホルダー

12 電極成型体

(23)

特開平11-86899

43

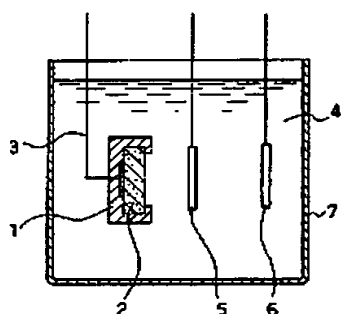
44

- 13, 14 リード端子
 15 対極
 16 リチウムイオン伝導性固体電解質
 21, 31 正極成型体
 22, 32 負極成型体
 23 セパレータ
 24, 34 電池ケース
 25, 35 ガasket
 26, 36 電池蓋

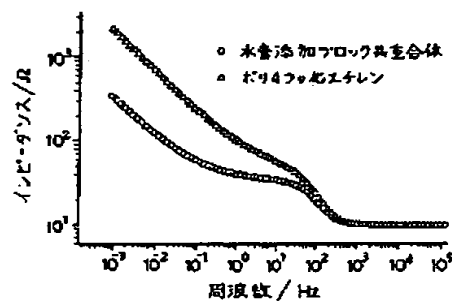
- * 33 リチウムイオン伝導性固体電解質

- 41, 45 ガラス基板
 42, 46 ITO層
 43 酸化タングステン薄膜
 44 表示極
 48 対極
 49 電解質層
 50 紫外線硬化樹脂
 * 51, 52 リード端子

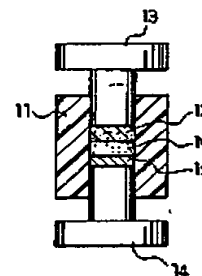
【図1】



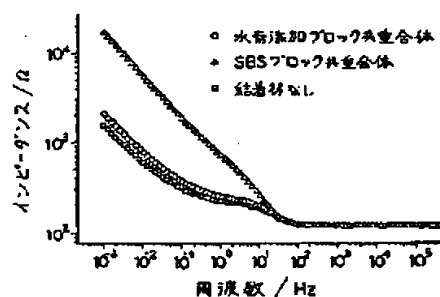
【図2】



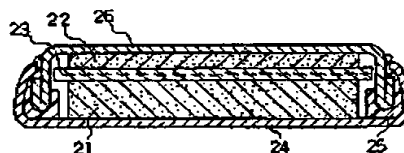
【図3】



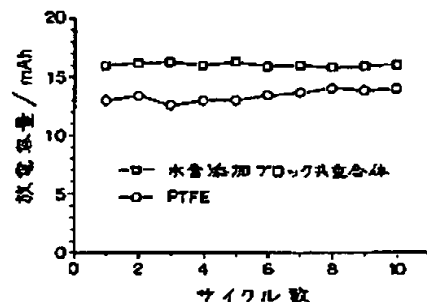
【図4】



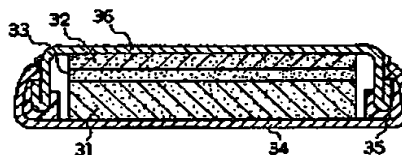
【図5】



【図6】



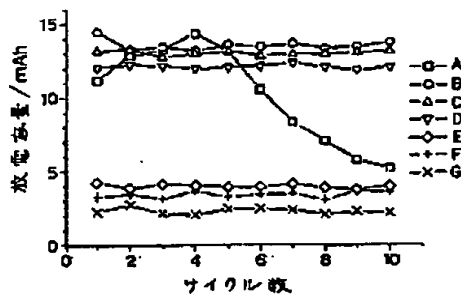
【図7】



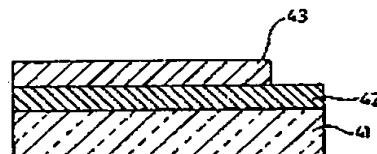
(24)

特開平11-86899

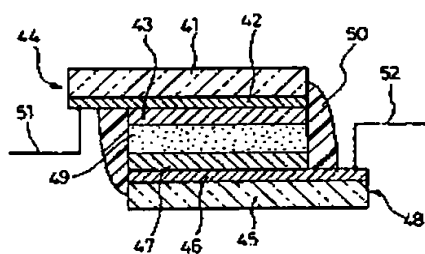
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
// C 0 8 F 297/00

F I
C 0 8 F 297/00

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 真坂 房澄
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 安田 直史
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 竹内 安正
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内